



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **89895** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C09D 4/00
C08L 63/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2013 06377	(72) Винахідник(и): Букетов Андрій Вікторович (UA), Красенький Володимир Михайлович (UA), Алексенко Віктор Леонідович (UA), Яцюк Віталій Миколайович (UA), Грищук Богдан Дмитрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 23.05.2013	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2014	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.05.2014, Бюл.№ 9	(73) Власник(и): ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ, пр. Ушакова, 20, м. Херсон, 73000 (UA)

(54) СПОСІБ ОТВЕРДІННЯ ЕПОКСИДНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО, МОДИФІКОВАНОГО 2-ТІОЦІАНАТО-2-МЕТИЛ-3-(4-ТІОЦІАНАТОФЕНІЛ)ПРОПАНАМІДОМ**(57) Реферат:**

Спосіб отвердіння епоксидного зв'язуючого, модифікованого 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамідом, полягає у створенні механічної суміші з епоксидної діанової смоли, модифікатора і отверджувача. Епоксидну діанову смолу попередньо підігрівують до температури $T=353-373$ K і витримують при даній температурі упродовж часу $\tau=15-20$ хв. Гідродинамічно суміщають епоксидну смолу і модифікатор упродовж часу $\tau=8-10$ хв. при оптимальних концентраціях. Проводять етерифікацію компаунду при температурі $T=333-353$ K упродовж часу $\tau=15-20$ хв. Охолоджують суміш упродовж часу $\tau=50-60$ хв. до кімнатної температури. Вводять отверджувач, вакуумують композицію упродовж часу $\tau=40-60$ хв. Витримують композицію на повітрі упродовж часу $\tau=24$ год. Підігрівують до температури $T=393-398$ K і витримують її при даній температурі упродовж часу $\tau=1,8-2,0$ год. Охолоджують композицію і витримують її на повітрі упродовж часу $\tau=24$ год.

UA 89895 U

Корисна модель належить до області отримання композитних покриттів для збільшення ресурсу роботи деталей машин та механізмів технологічного устаткування в судно-, літако- та машинобудуванні.

Відома корозійностійка композиція та спосіб її отримання (пат. № 97020588, опубл. в "Промислова власність України", 1997, № 5 "Корозійностійка композиція та спосіб її одержання"), що містить стирол, полістирол, перекис бензолу, диметиланілін та етилсилікат при способі формування захисного покриття, що ґрунтується на полімеризації стиролу в масі полістиролу, перекису бензолу і диметиланіліну, яка відбувається наступним чином: вихідну кількість стиролу і полістиролу ділять на дві частини у співвідношенні (45-55):(55-45), потім розчиняють першу і другу частини полістиролу відповідно у першій і другій частинах стиролу в окремих ємкостях, після чого при неперервному перемішуванні у першу частину суміші вводять диметиланілін і етилсилікат, далі отримані композиції зливають в ємкість і перемішують разом.

Недоліком відомого покриття та способу його отримання є трудомісткість формування покриття на деталях складного профілю та значні показники залишкових напружень, що зумовлюють низькі фізико-механічні властивості матеріалу у процесі експлуатації.

Найбільш близькою за технічною суттю до результату, який досягається, і способу, що заявляється, є спосіб отвердіння епоксидної композиції (пат. № 51962 А, опубл. в "Промислова власність України", 2002, № 12 "Спосіб отвердіння епоксидної композиції"), що полягає у створенні механічної суміші з епоксидної діанової смоли, модифікатора і отверджувача.

Недоліком вказаного способу формування покриттів є низькі показники адгезійних властивостей матеріалу та підвищені залишкові напруження у ньому.

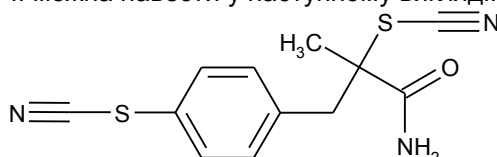
В основу корисної моделі поставлено задачу поліпшення адгезійних властивостей та зниження залишкових напружень у епоксидній матриці шляхом виконання способу отвердіння епоксидного зв'язуючого, модифікованого 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамідом, що полягає у створенні механічної суміші з епоксидної діанової смоли, модифікатора і отверджувача, причому епоксидну діанову смолу попередньо підігрівують до температури $T=353-373$ К і витримують при даній температурі упродовж часу $t=15-20$ хв., гідродинамічно суміщають епоксидну смолу і модифікатор упродовж часу $t=8-10$ хв. при оптимальних концентраціях, проводять етерифікацію компаунду при температурі $T=333-353$ К упродовж часу $t=15-20$ хв., охолоджують суміш упродовж часу $t=50-60$ хв. до кімнатної температури, вводять отверджувач, вакуумують композицію упродовж часу $t=40-60$ хв., витримують композицію на повітрі упродовж часу $t=24$ год., а далі підігрівують до температури $T=393-398$ К і витримують її при даній температурі упродовж часу $t=1,8-2,0$ год., охолоджують композицію і витримують її на повітрі упродовж часу $t=24$ год.

Композицію формують і наносять на поверхню за такою технологією.

Дозування компонентів, далі епоксидну діанову смолу попередньо підігрівують до температури $T=353-373$ К і витримують при даній температурі упродовж часу $t=15-20$ хв. Гідродинамічно суміщають епоксидну смолу і модифікатор упродовж часу $t=8-10$ хв. при оптимальних концентраціях, після чого проводять етерифікацію компаунду при температурі $T=333-353$ К упродовж часу $t=15-20$ хв., що дозволяє краще розчинитись модифікатору у епоксидному олігомері по усьому його об'єму. Охолоджують суміш упродовж часу $t=50-60$ хв. до кімнатної температури, вводять отверджувач і вакуумують композицію упродовж часу $t=40-60$ хв. З метою поліпшеного перебігу фізико-хімічних процесів взаємодії витримують композицію на повітрі упродовж часу $t=24$ год., а далі підігрівують до температури $T=393-398$ К і витримують її при даній температурі упродовж часу $t=1,8-2,0$ год. На завершальному етапі охолоджують композицію і витримують її на повітрі упродовж часу $t=24$ год.

Як основу для зв'язуючого вибрано низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10687-76), яка у скловидному стані характеризується високими фізико-механічними властивостями та адгезійною міцністю до чорних металів і сплавів. Для зшивання епоксидного зв'язуючого використовували отверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-73). Отверджувач у зв'язуюче вводили при стехіометричному співвідношенні компонентів.

Як модифікатор вибрано синтезовану речовину 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамід, який має молекулярну масу 277,36524 і складається з наступних елементів: С (51,57 %), Н (6,49 %), N (7,52 %), S (34,42 %). Хімічна формула модифікатора: $C_{12}H_{11}N_3O_2S_2$. За структурою її можна навести у наступному вигляді:



Формування зв'язуючого на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20 та модифікатора 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамід дозволяє поліпшити адгезійні властивості епоксидних композицій та знизити залишкові напруження у процесі експлуатації покриття.

Етерифікація компаунду при температурі $T=333-353$ К упродовж часу $t=15-20$ хв. дозволяє краще розчинитись модифікатору у епоксидному олігомері по усьому його об'єму. Це, у свою чергу, поліпшує міжфазну взаємодію і сприяє підвищенню адгезійних властивостей матеріалу.

Термообробка композиції при температурі $T=393-398$ К упродовж часу $t=1,8-2,0$ год. забезпечує утворення фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами зв'язуючого і активними центрами на поверхні основи, що зумовлює поліпшення фізико-механічних властивостей композитів. Термообробка композиції при температурі, яка вища оптимальних режимів та з тривалістю, що більша за час $t=1,8-2,0$ год., зумовлює зменшення міжфазової взаємодії, що погіршує фізико-механічні властивості композита. Термообробка композиції при температурно-часових режимах, які нижчі від оптимальних значень, зменшує міжфазову фізичну і хімічну взаємодію, що погіршує адгезійні властивості матеріалу. Таким чином, порівняно з відомими технічними рішеннями, заявлений об'єкт та спосіб його отвердіння має суттєві відмінності, а отримання позитивного ефекту зумовлено усією сукупністю властивостей компонентів.

В таблиці наведено приклади конкретного виконання способу отвердіння епоксидної композиції: технічні рішення згідно з заявкою, контрольні приклади способу отвердіння прототипу, а також їхні порівняльні властивості при різних температурно-часових режимах отвердіння.

Заявлений спосіб формування модифікованого епоксидного зв'язуючого має техніко-економічні переваги порівняно з прототипом: високі адгезійні властивості за рахунок раціонально підібраних температурно-часових режимів зшивання і низькі показники залишкових напружень внаслідок підвищеної рухливості макромолекул при полімеризації та інтенсивного перебігу релаксаційних процесів при експлуатації захисних покриттів.

Таблиця

Спосіб отвердіння епоксидного зв'язуючого, модифікованого 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамідом

№	Етапи способу отвердіння епоксидної композиції	Режими формування згідно з корисною моделлю			Контрольні приклади										Прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Змішування епоксидної діанової смоли і модифікатора	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
2	Температура термообробки смоли і модифікатора, К	333	343	353	313	323	343	343	333	333	353	353	363	373	-	-	-
3	Тривалість термообробки смоли і модифікатора, хв.	15	18	20	5	10	18	20	18	20	18	15	25	35	-	-	-
4	Змішування епоксидної діанової смоли, модифікатора і отверджувача	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Продовження таблиці

№	Етапи способу отвердіння епоксидної композиції	Режими формування згідно з корисною моделлю			Контрольні приклади										Прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5	Температура термообробки композиції, К	393	395	398	383	373	395	395	393	393	398	398	408	418	323	333	343
6	Тривалість термообробки композиції, хв.	1,8	1,9	2,0	1,5	1,7	1,8	2,0	1,9	2,0	1,9	1,8	2,3	2,5	1,8	1,9	2,0
Характеристики епоксидного композита																	
1	Адгезійна міцність, МПа	30,8	30,6	30,7	26,4	26,8	29,4	30,1	30,7	30,3	29,0	30,7	27,4	24,5	17,1	16,8	17,3
2	Залишкові напруження, МПа	2,0	1,9	2,1	2,2	2,3	1,9	1,9	2,0	2,1	2,0	1,9	2,0	2,1	2,8	2,9	2,9

Примітка: + етап технологічного процесу отвердіння епоксидного зв'язуючого проводили;
- етап технологічного процесу отвердіння епоксидного зв'язуючого не проводили.

Дослідження адгезійної міцності проводили згідно з ГОСТ 14760-69 шляхом вимірювання опору відриву клейових з'єднань сталних зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с.

Для визначення залишкових напружень у зв'язуючому використовували консольний метод. Покриття формували на сталній основі. Після затверджування захисного покриття за описаними вище температурно-часовими параметрами знімали показники залишкових напружень.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отвердіння епоксидного зв'язуючого, модифікованого 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамідом, що полягає у створенні механічної суміші з епоксидної діанової смоли, модифікатора і отверджувача, який **відрізняється** тим, що епоксидну діанову смолу попередньо підігрівають до температури $T=353-373$ К і витримують при даній температурі упродовж часу $\tau=15-20$ хв., гідродинамічно суміщають епоксидну смолу і модифікатор упродовж часу $\tau=8-10$ хв. при оптимальних концентраціях, проводять етерифікацію компаунду при температурі $T=333-353$ К упродовж часу $\tau=15-20$ хв., охолоджують суміш упродовж часу $\tau=50-60$ хв. до кімнатної температури, вводять отверджувач, вакуумують композицію упродовж часу $\tau=40-60$ хв., витримують композицію на повітрі упродовж часу $\tau=24$ год., а далі підігрівають до температури $T=393-398$ К і витримують її при даній температурі упродовж часу $\tau=1,8-2,0$ год., охолоджують композицію і витримують її на повітрі упродовж часу $\tau=24$ год.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601